

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-114823

(43)Date of publication of application : 16.04.2002

(51)Int.Cl. C08F212/14  
 B32B 15/08  
 C08F230/02  
 C08L 25/18  
 H05K 1/03  
 // C08F 8/30  
 C08F 8/40

(21)Application number : 2000-308821 (71)Applicant : MITSUBISHI GAS  
 CHEM CO INC  
 (22)Date of filing : 10.10.2000 (72)Inventor : HAGIWARA ISAO  
 YAMAZAKI  
 KATSUTOSHI  
 YOKOYAMA JUN  
 HIRAMATSU MASAO

## (54) FLAME-RETARDANT CYANATE RESIN FOR HIGH-FREQUENCY USE

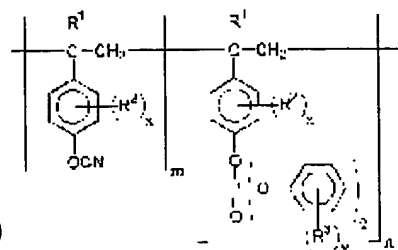
## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a material having high heat-resistance and low dielectric constant meeting the improvement of the performance of

electronic parts and environmentally benign halogen-free flame-retardance.

SOLUTION: The flame-retardant cyanate resin has a phosphoric acid ester structure expressed by general formula (1)

(R1 is H or a lower alkyl; R2 and R3 are each independently H, a lower alkyl or a lower alkoxy; (x) is an integer of 0-4; (y) is an integer of 0-5; and (n) and (m) are the same or different natural numbers). The present invention further discloses a composition containing the resin.



Best Available Copy

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's  
decision of rejection]

[Kind of final disposal of application  
other than the examiner's decision  
of rejection or application  
converted registration]

[Date of final disposal for  
application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against  
examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against  
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-114823

(P2002-114823A)

(43) 公開日 平成14年4月16日 (2002.4.16)

(51) Int.Cl.	識別記号	F I	テーマコード(参考)
C 0 8 F 212/14		C 0 8 F 212/14	4 F 1 0 0
B 3 2 B 15/08		B 3 2 B 15/08	J 4 J 0 0 2
C 0 8 F 230/02		C 0 8 F 230/02	4 J 1 0 0
C 0 8 L 25/18		C 0 8 L 25/18	
H 0 5 K 1/03	6 1 0	H 0 5 K 1/03	6 1 0 H
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 8 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-308821(P2000-308821)

(22) 出願日 平成12年10月10日 (2000.10.10)

(71) 出願人 000004466

三菱瓦斯化学株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

(72) 発明者 萩原 猪佐夫

東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦

斯化学株式会社東京研究所内

(72) 発明者 山崎 克敏

東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦

斯化学株式会社東京研究所内

(72) 発明者 横山 潤

東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦

斯化学株式会社東京研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高周波用難燃性シアネート樹脂

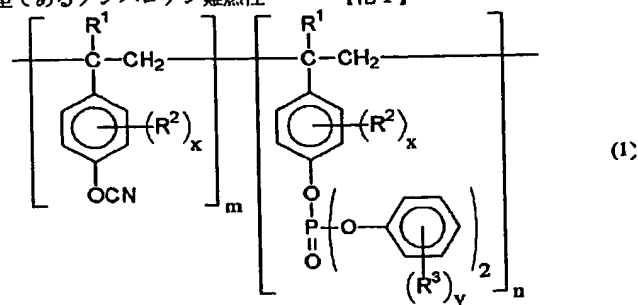
(57) 【要約】

【目的】 電子部品の高性能化に対応した高耐熱、低誘電率であって、且つ環境調和型であるノンハロゲン難燃性

を両立する材料を提供する。

【構成】 下記一般式 1

【化 1】



(式中、R<sup>1</sup>は水素原子もしくは低級アルキル基であり、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>は同一もしくは異なる水素原子もしくは低級アルキル基、低級アルコキシ基の何れかであり、xは0~4、yは0~5の整数であり、nおよびmは同一も

しくは異なる自然数を示す)で表されるリン酸エステル構造を有する難燃性シアネート樹脂およびこれを用いた組成物。

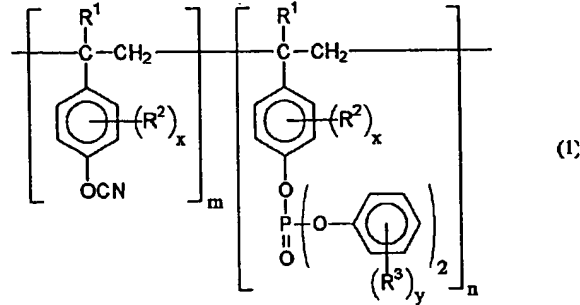
## 【特許請求の範囲】

【請求項1】リン酸エステルを側鎖に持つ構造を有するスチレン骨格およびシアネート基を有するスチレン骨格

の両方を必須構成成分とするシアネート樹脂。

【請求項2】下記一般式1

【化1】



(式中、R¹は水素原子もしくは低級アルキル基であり、R²およびR³は同一もしくは異なる水素原子もしくは低級アルキル基、低級アルコキシ基の何れかであり、xは0～4、yは0～5の整数であり、nおよびmは同一もしくは異なる自然数を示す)で表される請求項1記載のシアネート樹脂。

【請求項3】請求項2の一般式1中のR¹からR³が全て水素原子であることを特徴とする請求項1記載のシアネート樹脂。

【請求項4】請求項1から3記載のいずれかのシアネート樹脂を必須成分とする難燃性樹脂組成物。

【請求項5】請求項4記載の樹脂組成物を加熱硬化して得られる積層板。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ハロゲンを含まない難燃性シアネート樹脂であり、これを用いたプリプレグ、及び積層板に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】電気・電子機器に広く使用されているプリント配線板には、エポキシ樹脂が一般的に用いられている。そして、火災に対する安全性を確保するために難燃性を考慮した樹脂組成物としてハロゲン含有化合物が一般的に用いられている。近年、高密度、低誘電率そして高信頼性の要求される半導体パッケージ用プリント配線板を中心にエポキシ樹脂よりも高性能な樹脂としてシアネート樹脂が用いられるようになった。現在一般的に用いられているシアネート樹脂としては、ビスフェノールAのジシアネートであり必要特性に応じてビスマレイミドやエポキシ化合物と共用されている。そして、同様に火災に対する安全性を確保するために難燃性を考慮した樹脂組成物としてハロゲン含有化合物が一般的に用いられている。

【0003】このハロゲン化合物として代表的なものは、臭素化エポキシ樹脂等の芳香族臭素化合物であり、他の物性を低下することなく難燃性を付与できる点で優れている。しかし、これらの化合物は燃焼時に有毒な臭化

水素が出るだけでなく、不完全燃焼の際に内分泌かく乱作用物質(環境ホルモン)として知られる猛毒なポリブロモベンゾジオキサン及びポリブロモベンゾフランが発生する恐れがある。このような指摘を受けて臭素含有難燃剤に代わる環境調和型難燃剤の開発が検討されている。

【0004】ハロゲン系以外の難燃剤としては、窒素化合物、リン化合物、金属水酸化物などが知られている。金属水酸化物は、大量に添加する必要があるため積層板の誘電率などの物性変化が大きく問題であった。リン化合物は、比較的少量で難燃化が可能であることから種々検討されている。しかし、一般的なリン系難燃剤であるトリフェニルホスフェートやクレジルジフェニルホスフェートは、これらの化合物の可塑性作用により樹脂のガラス転移点が大幅に低下するばかりではなく、積層板を加工する際のメッキ工程において処理液中に添加したリン系難燃剤が溶出して汚染する問題も生じる。

【0005】一方、シアネート樹脂は、環化3量化してトリアジン環を生成しながら重合することが知られている。このトリアジン環の生成が、シアネート樹脂の耐熱性の要因である。窒素系難燃剤であるメラミン誘導体もトリアジン環を有しているように、シアネート樹脂の硬化物は、エポキシ樹脂と比較すれば、燃焼しにくい樹脂である。しかし、窒素化合物は、効能が小さいので単独使用では難燃化させることが困難であり、他の難燃剤と組み合わせる必要がある。ところが、フェノール化合物、有機酸、アミン類、金属塩等は、シアネート樹脂の硬化触媒として知られており、多量に添加するとシアネート樹脂の保存安定性が低下し、時には加熱しなくても硬化してしまうことも起こる。このようにシアネート樹脂は、非常に反応活性が高いため、組み合わせ可能な難燃剤の範囲は同様な熱硬化性樹脂であるエポキシ樹脂等に比較して大幅に制限されてしまう。

【0006】シアネート樹脂を分子設計する場合もシアネート基の反応活性を考慮した合成を行なう必要があり、エポキシ樹脂で多用される変性等が困難である。以上のような制約からハロゲン化合物を使用せずにシアネ

20

30

40

50

ート樹脂を難燃化することは難しく、新たな技術の開発が望まれていた。さらに、情報機器を中心として高速処理を目的に高周波数化が進められている。これに適した積層板としては、信号の伝播遅延の小さな低誘電率材料が望まれている。シアネート樹脂は、エポキシ樹脂に比べて低誘電率であることからこれらの用途に好まれて使われている。しかし、誘電率に影響を与えずに難燃化する方法は、ハロゲン化合物以外には知られておらず、この点からも新たな技術の開発が望まれていた。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、この様な問題を解決すべく検討されたものであり、シアネート樹脂の持つ高耐熱性、低誘電率などの優れた特性を低下させることなく、ハロゲン化合物を用いずに高度に難燃性を付与した環境調和型の高性能シアネート樹脂組成物およびこれを用いた積層板を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、シアネート化合物の骨格構造と難燃性発現のメカニズムについて鋭意研究を続けた結果、特定のリン酸エステル構造を有するシアネート化合物が上記の目的を満足することを見出し、本発明を完成するに至った。本発明は次のような分子設計に基づき達成されたものである。まず、難燃性を発現させる元素としてリンに注目して検討した結果、リン酸エステル構造であれば、シアネート基の反応性に影響を与えないことを見出した。さらに、添加型のリン酸エステルに見られる可塑剤的作用による耐熱性の低下を防止する目的でシアネート化合物にリン酸エステル構造を組み込む方法を検討した。その結果、リン酸エステル構造を有しフェノール性水酸基の残存している化合物

を予め合成し、最終段階で残ったフェノール性水酸基をシアネート化する方法で目的とするリン酸エステル構造を有するシアネート化合物が得られ、このものが総合性能で優れていることを見出した。

【0009】さらに、低誘電率化を付与させるための分子設計を進めた結果、以下の構造が、耐熱性、ノンハロゲン難燃性と低誘電率を満足することを見出した。

(a) 樹脂の主鎖は、炭素-炭素単結合のように屈曲が自由なこと

10 (b) リン酸エステルは、樹脂の側鎖として導入されており、主鎖を中心に自由回転可能なこと

(c) シアネート基も主鎖を中心に自由回転可能なこと

(d) シアネート基は、1分子中に少なくとも2個以上有すること。

【0010】この特性の発現メカニズムは、不明な点も多く断定できないが、以下のように推察される。シアネート基は分極が大きく低誘電率には不利であるが、樹脂が硬化してできたトリアジン環は、対象性が良好であり、低誘電率となる。したがって、硬化の際に立体的障害が少ない状態でシアネート基を配置する必要がある。

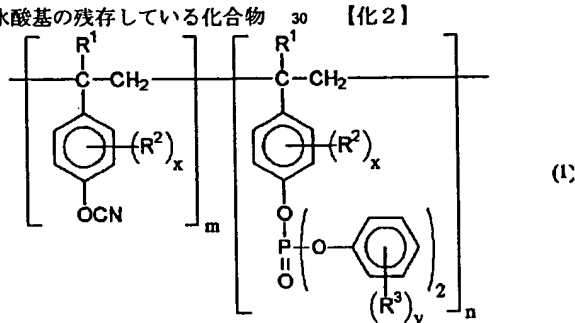
また、リン酸エステル構造も僅かに分極しているが、分極を打ち消すように配置できれば、誘電率に影響を与えない。すなわち、硬化後の分子配列が適切になるように

(a) (b) (c) が機能していると考えられる。そして、(d) は樹脂の耐熱性を確保するために必要であったと思われる。

【0011】すなわち、本発明を具体的な構造で示すと次のとおりである。

下記一般式 (1)

【化2】



(式中、R<sup>1</sup>は水素原子もしくは低級アルキル基であり、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>は同一もしくは異なる水素原子もしくは低級アルキル基、低級アルコキシ基の何れかであり、xは0~4、yは0~5の整数であり、nおよびmは同一もしくは異なる自然数を示す)で表されるシアネート化合物。

(2) 一般式 (1) で表されるシアネート化合物を必須成分とすることを特徴として、他のシアネート化合物もしくはそのプレポリマーと、ハロゲン化されていないエポキシ樹脂および硬化剤を含むシアネート樹脂組成物。

(3) 上記 (2) の樹脂組成物を基材に含浸してなることを特徴とするプリプレグであり、更にこのプリプレグを1枚以上積層して加熱加圧することで硬化させた難燃性積層板である。

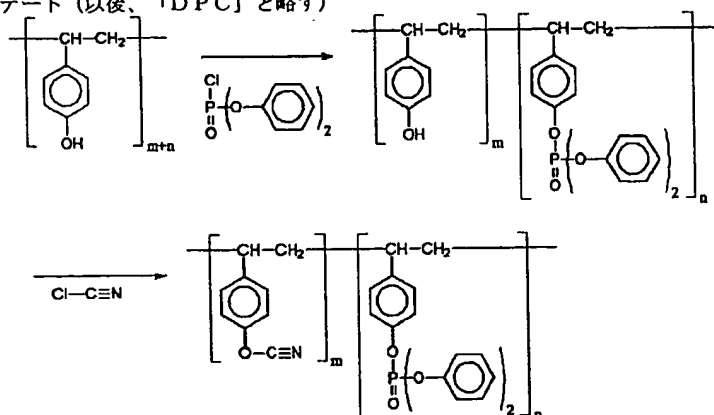
【0012】

【発明の実施の形態】上記一般式 (1) で示される本発明のリン化合物は、ポリヒドロキシルスチレン類とジアリールホスホロハライドを塩基の存在下で反応させ部分的にジアリールホスホロ化したポリヒドロキシルスチレン類を合成し、次いで塩基の存在下でハロゲン化シアンと反

応させることにより容易に合成できる。無置換のポリヒドロキシスチレン（以後、「PHS」と略す）とジフェニルホスホクロリデート（以後、「DPC」と略す）

そして塩化シアンを用いた場合を例示する。

【化3】



（式中、 $n$ および $m$ は前述と同じ意味を持つ）

【0013】1段目の反応は、トリアリールリン酸エステルの製法として知られる一般的な方法が使用できる。例えば、ポリヒドロキシスチレンと塩基を含む有機溶媒中にジフェニルホスホクロリデートを滴下する方法にて実施できるが、これに限定されるものではない。反応で副生する塩化水素の捕捉剤である塩基としては、3級アミンであれば、特に制限はないが、トリエチルアミンやピリジン等を用いることができる。中でもトリエチルアミンが好ましい。用いる有機溶媒としては特に限定されないが、アセトン、メチルエチルケトンのようなケトン類、酢酸エチルのようなエステル類、 $N,N$ -ジメチルホルムアミドのような非プロトン系極性溶媒、テトラヒドロフラン等のエーテル類が好適である。また、2種以上の溶媒を混合して用いることもできる。反応温度は、溶媒により適宜選択されるが、一般的に100℃以下が好ましく、0～60℃が好適である。

【0014】2段目の反応は、ハロゲン化シアンを用いるアリールシアネートの製法として知られる一般的な方法が使用できる。例えば、1段目の反応で調整した部分的にジフェニルホスホ化（以後、「DPC化」と略す）したポリヒドロキシスチレン（以後、「DPC-PHS」と略す）と塩化シアンを有機溶媒に溶解し、塩基を滴下する方法にて実施できるが、これに限定されるものではない。反応で副生する塩化水素の捕捉剤である塩基としては、3級アミンであれば、特に制限はないが、トリエチルアミンやピリジン等を用いることができる。中でもトリエチルアミンが好ましい。用いる有機溶媒としては特に限定されないが、アセトン、メチルエチルケトンのようなケトン類、酢酸エチルのようなエステル類、 $N,N$ -ジメチルホルムアミドのような非プロトン系極性溶媒、テトラヒドロフラン等のエーテル類が好適である。また、2種以上の溶媒を混合して用いることもできる。更に、1段目の反応を行った反応液をそのまま2

段目に供することも可能である。反応温度は、溶媒により適宜選択されるが、一般的に60℃以下が好ましく、0～30℃が好適である。

【0015】なお、この反応で得られた上記一般式

(1) で表される本発明のシアネート化合物DPC-PHS-CNと略すことがある。上記一般式(1)で表される本発明のシアネート化合物DPC-PHS-CNにおけるシアネート基含量とリン含量は、PHSとDPCの量比である  $n/(m+n)$  で決定される。 $n/(m+n)$  が小さい場合は、リン含量が小さいため難燃性の作用が減少する。そこで、難燃性を維持するために組成物中の含量を大きくするか、他の難燃剤との併用が必要になる。一方、 $n/(m+n)$  が大きい場合は、リン含量が大きくなるが硬化性の基であるシアネート基が減少するため硬化時の架橋密度が減少し、耐熱性の低下を起こす恐れがあることから架橋密度の高い樹脂との組み合わせが必要となる。以上の観点から  $n/(m+n)$  は、0.05以上が必要であり、通常0.1～0.95が好ましく、0.2～0.8がさらに好ましい。

【0016】また、原料であるポリヒドロキシスチレン(PHS)において、分子量が小さい場合、DPC化率( $n/(m+n)$ )を上げると水酸基の全てがDPC化され架橋反応基であるシアネート基を含まない物質が多く含まれる可能性がある。一方、分子量が大きい場合、樹脂ワニス粘度上昇により基材に対する含浸性が悪化する可能性がある。以上の観点からPHSの分子量としては、通常1000以上で10万以下が好ましく、2000から1万が更に好ましい。

【0017】本発明の樹脂組成物に用いるリン酸エステル構造を有するシアネート樹脂の使用量は、構造および難燃の等級により適宜選択されるため一概には規定できないが、難燃性の発現は、樹脂組成物中のリン含量に相關する。例えば、ULの難燃規格に適合するためのリン含量としては、0.1重量%が必要であり、0.5重量%

以上が更に好ましい。逆に、リン酸エステル構造をあまり多くすると、適切な分子配置で硬化できなくなり誘電率の悪化を引き起こしたり、吸湿率の増加により電気特性の悪化を引き起こす場合がある。これらの観点から樹脂組成物中のリン含量としては、5重量%以下が好ましく、3重量%以下が更に好ましい。

【0018】本発明の樹脂組成物には目的を損なわない範囲で、他の熱硬化性樹脂を併用することができる。具体的に例示すれば、ビスフェノールAおよびビスフェノールFのグリシジルエーテル、フェノールノボラックおよびクレゾールノボラックのグリシジルエーテルなどに代表されるエポキシ樹脂、ビスフェノールAジシアネートもしくはそのプレポリマーで代表されるシアネート樹脂、ビスマレイミド類、シアネート樹脂をビスマレイミドで変性した樹脂、(メタ)アクリル酸エステルまたはジアリルテレフタレートのような重合性不飽和基含有樹脂が挙げられるが、これらに限定されない。また、熱可塑性樹脂も添加することができる。具体的には、ポリフェニレンエーテル、ポリスチレン、ポリブタジエン、ポリイミド、およびこれらの樹脂の各種変性された樹脂を挙げることができるが、これらに限定されない。

【0019】本発明の樹脂組成物の硬化触媒は、シアネート基の硬化触媒として知られる公知のものをを用いることができる。具体的には、オクチル酸亜鉛、オクチル酸錫、ジブチル錫ジマレート、アセチルアセトン鉄などの有機金属化合物、塩化アルミニウム、塩化スズ、塩化亜鉛などの金属塩、トリエチルアミン、ジメチルベンジルアミン、2-メチルイミダゾールなどのアミン類、フェノール、カテコールなどのフェノール類が挙げられるが、これらに限定されない。更に、併用する樹脂の種類によっては、必要に応じてその樹脂用の硬化触媒を併用することができる。

【0020】なお、本発明の組成物には目的に応じて無機あるいは有機のフィラーを添加することができる。無機フィラーの具体例としては、水酸化アルミニウム、シリカ、アルミナ、窒化アルミニウム、窒化ケイ素、炭化ケイ素、マイカ、タルク等およびその表面処理品が挙げられるが、これらに限定されない。

【0021】本発明のシアネート樹脂組成物を用いた銅張積層板の製造は、公知の方法に従うことにより行われる。すなわち、シアネート化合物等を含む熱硬化性樹脂組成物を有機溶剤に溶解させた樹脂ワニスを調整し、これを基材に含浸させ、熱処理してプリプレグとし、このプリプレグと銅箔とを積層して加熱成形して銅張積層板とする方法である。樹脂ワニスに使用される溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、トルエン、キシレン、N,N-ジメチルホルムアミド等の単独もしくは2種類以上の混合溶媒が挙げられる。樹脂ワニスを含浸させる基材としては、ガラス繊維、アルミナ繊維、ポリエステル繊維、ポリアミド繊維

等の無機または有機繊維からなる織布、不織布、マット、紙あるいはこれらの組み合わせを挙げることができる。

【0022】プリプレグを得る熱処理条件は、使用した溶媒、触媒量およびその他の添加剤の種類により適宜選択されるが、一般的に知られた条件で行なうことができる。例えば、100℃～200℃の温度で1分～30分加熱する方法が挙げられる。プリプレグと銅箔を積層し銅張積層板とする加熱成形条件としては、150℃～250℃の温度範囲で1MPa～10MPaの成形圧力で30分～300分の加熱プレスする方法が挙げられる。

#### 【0023】

【実施例】以下に本発明の実施例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、実施例、比較例における部および%は特に断らない限り重量基準である。

#### 合成例1 [DPC-PHSの合成]

メチルエチルケトン1リットルにポリヒドロキシスチレン(PHS) [丸善石油化学(株)製、マルカリンカーM (重量平均分子量 $M_w=5,000$ )] 200gを溶解し、温度計、攪拌装置、冷却管、滴下管を付けた5リットル反応器に仕込んだ。この溶液を5℃まで冷却した後、ジフェニルホスホクロリド(DPC) [大八化学(株)製 DPC] 224gとメチルエチルケトン500ミリリットルを加えた。次に反応温度を5℃に維持しながらトリエチルアミン93gを滴下することにより反応を行なった。滴下終了後、25℃にて2時間熟成反応を行い反応を完結させた。

【0024】反応液を0.1N塩酸500ミリリットルで2回および水500ミリリットルで1回の洗浄を行なうことにより過剰のトリエチルアミンおよび反応で生成したトリエチルアミン塩酸塩を除去した。洗浄後の反応液から減圧下でメチルエチルケトンを留去して目的とするDPC-PHS 391gを得た(収率=99.4%)。なお、この合成例1の化合物はPHSの水酸基の1/2がDPC化されており、1/2DPC-PHSと呼ぶ。1/2DPC-PHSは、ゲルパーミネーションクロマトグラフィー(GPC)により低分子物質が無いことでDPCとPHSが結合していることを確認し、赤外吸収スペクトル(IR)分析によりリン酸エステルの吸収( $\nu=1200\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu=980\text{cm}^{-1}$ )があることで同定した。

#### 【0025】合成例2

合成例1と同様な操作にてPHS 200g、DPC 336g、トリエチルアミン 139gを用いて3/4DPC-PHS 485g(収率=99.0%)を得た。

#### 【0026】合成例3

合成例1と同様な操作にて、PHS 200g、DPC 112g、トリエチルアミン46gを用いて1/4DPC-PHS 293g(収率=98.7%)を得た。

#### 【0027】合成例4 [DPC-PHS-CNの合成]

温度計、攪拌装置、冷却管、滴下管を付けた5リットル反応器にクロロシアン67gを含むジクロロメタン溶液1リットルを仕込み0℃に冷却した。次に、合成例1で得られた1/2DPC-PHS 391gおよびトリエチルアミン101gをアセトン1リットルに溶解した溶液を反応温度が0℃になるように滴下した。滴下終了後、25℃で2時間熟成反応を行い反応を完結させた。反応液を0.1N塩酸500ミリリットルで2回および水500ミリリットルで1回の洗浄を行なうことにより過剰のトリエチルアミンおよび反応で生成したトリエチルアミン塩酸塩そしてアセトン除去した。洗浄後の反応液から減圧下でジクロロメタンを留去して液量が約600ミリリットルになるまで濃縮した。この濃縮液を冷メタノール3リットル中に滴下再沈させて精製した。再沈させた樹脂をろ過して冷メタノールで洗浄後、真空乾燥して目的物であるDPC-PHS-CN 398gを得た(収率=96.7%)。なお、この生成物は原料が1/2DPC-PHSであることから1/2DPC-PHS-CNと呼ぶ。生成物は、ゲルパーミネーションクロマトグラフィー(GPC)によりDPC-PHSの分子量が維持されていることを確認し、赤外吸収スペクトル(IR)分析により水酸基の3300cm<sup>-1</sup>の吸収がなくなり、シアネート基の2200cm<sup>-1</sup>の吸収が出現したことで同定した。

#### 【0028】合成例5

合成例4と同様な操作にて合成例2で得られた3/4DPC-PHS 485g、クロロシアン 33g、トリエチルアミン 51gを用いて3/4DPC-PHS-CN 481g(収率=96.7%)を得た。

#### 【0029】合成例6

合成例4と同様な操作にて合成例3で得られた1/4DPC-PHS 293g、クロロシアン 99g、トリエチルアミン 150gを用いて1/4DPC-PHS-CN 315g(収率=97.3%)を得た。

#### 【0030】合成例7

ビスフェノールA・ジシアネート[2,2-ビス(4-シアナトフェニル)プロパン、商品名:スカイレックスCA 200(三菱ガス化学(株)製)]1000部を反応温

度155℃にて7時間反応させることによりビスフェノールA・ジシアネートのプレポリマーを得た。得られたプレポリマーは、GPCによる測定の結果、数平均分子量(Mn)=1360であった(以後、このプレポリマーをBPA-CN-Pと呼ぶ)。

#### 【0031】実施例1

フェノールノボラック・エポキシ(大日本インキ化学(株)製、商品名:エピクロンN-770)100部、合成例7の2,2-ビス(4-シアナトフェニル)プロパンのプレポリマー(BPA-CN-P)50部、合成例4のDPC化PHSのシアネート(1/2DPC-PHS-CN)100部をメチルエチルケトン 250部に溶解し、不揮発分50%の溶液とし硬化触媒2-エチルヘキサン酸亜鉛(Zn-EHex)0.01部を添加して樹脂ワニスを調整した。この樹脂ワニスを厚さ0.1mmのガラスクロス(日東紡(株)製 WEX983)に含浸させ160℃で5分間の加熱熟成を行なうことにより、樹脂量50%のプリプレグを得た。このプリプレグを4枚積層し、両面に厚さ18μmの銅箔(三井金属工業(株)製 3EC-III)を重ね、面圧2MPa、昇温1.5℃/minで200℃-120minの条件で真空加熱プレスを行い、銅張積層板を得た。この積層板の特性を表-1に示した。

#### 【0032】実施例2および3と比較例1~4

表-1に記載した樹脂組成にて実施例1と同様のプリプレグを作成し、同様に銅張積層板をえた。この積層板の特性を表-1に示した。比較例1では、硬化反応しないレゾルシノールビスジフェニルホスフェート(RDP)の比率が高く、耐熱性(Tg)の低下が著しい。比較例2では、水酸化アルミニウムを併用することでRDPの使用量を削減したが、電気特性である誘電率の低下が著しい。比較例3では、難燃成分を添加しないため耐熱および電気特性は良好であるが、難燃性試験において消炎せずに最上端まで燃焼してしまった。比較例4は、臭素化されたエポキシを難燃成分として使用した例である。

#### 【0033】

#### 【表-1】



	実施例			比較例			
	1	2	3	1	2	3	4
N-770 (a)	100	100	100	100	100	100	100
BPA-CN-P (b)	50	59	23	81	122	100	88
1/2DPC-PHS-CN (c)	100						
3/4DPC-PHS-CN (d)		81					
1/4DPC-PHS-CN (e)			127				
RDP (f)				69	28		
ハイジライト (g)					70		
EPICRON-153 (h)							62
Zn-EHex (i)	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
P%	2.5%	2.5%	2.0%	2.5%	1.0%	-	Br: 12%
難燃性	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	HB	V-0
ガラス転移点	225°C	231°C	219°C	176°C	205°C	221°C	218°C
銅箔引き剥がし強度	1.3	1.3	1.3	1.0	1.1	1.3	1.3
誘電率 (1MHz)	3.5	3.6	3.5	3.7	4.2	3.6	3.6

(a)大日本インキ化学(株)製 フェノールノボラック・エポキシ

(b)合成例7の2,2-ビス(4-シアナトフェニル)プロパンのプレポリマー

(c)合成例4のシアネート樹脂

(d)合成例5のシアネート樹脂

(e)合成例6のシアネート樹脂

(f)味の素ファインテクノ(株)製 レゾルシノールビスジフェニルホスフェート

(g)昭和電工(株)製 水酸化アルミニウム

(h)大日本インキ化学(株)製 臭素化エポキシ樹脂

(i)硬化触媒:和光純薬工業(株)製 2-エチルヘキサン酸亜鉛

表-1において、物性は次に記載する方法もしくは測定器を用いて行なった。

(1)難燃性: UL94垂直法に準拠して燃焼時間により評価した。各種銅張積層板の銅箔をエッチング除去した板から幅12.7mm、長さ127mmを切り出したものを試験片とした。試験は、各5個の試験片に対して対して2回の接炎を行い、消炎時間を測定した。なお、平均消炎時間が5秒以内で且つ最長消炎時間が10秒以内であ

る物がUL94V-0である。消炎しない物がHBとなる。

(2)ガラス転移温度(T<sub>g</sub>): セイコーインスツルメンツ(株)製の熱分析システム製SSC5200を用いて、昇温速度5°C/min、周波数10Hzで動的粘弾性測定(DMA)を行い、損失正接(tan δ)ピークより求めた。

(3)銅箔引き剥がし強度: JIS規格(C6481)に準拠して行なった。銅箔は、三井金属工業(株)の3EC-III(18μm)を使用した。単位は、kN/mである。

(4)誘電率および誘電正接: JIS規格(C6481)に準拠してブリッジ法にて行なった。測定には、安藤電気(株)広帯域誘電体損測定装置TR-10Cを用いた。

#### 【0034】

【発明の効果】本発明のポリスチレン骨格の側鎖にリン酸エステル構造を有するシアネート化合物およびそれを用いた組成物は、ノンハロゲン難燃性でありながら優れた耐熱性および電気特性を兼ね備えたものである。近年、電子部品の高周波が進む中で、高周波材料に必要な低誘電率と環境調和型であるノンハロゲン難燃性を同時に達成する有用な材料を供給できる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

ターマコード(参考)

// C 0 8 F 8/30

C 0 8 F 8/30

8/40

8/40

(72)発明者 平松 聖生  
東京都葛飾区新宿 6 丁目 1 番 1 号 三菱瓦  
斯化学株式会社東京研究所内

F ターム(参考) 4F100 AB17 AG00 AK11A AL05A  
AT00B BA02 DG12 DH01  
EJ20 EJ24 EJ42 EJ82 GB43  
JG05 JJ03 JJ07A  
4J002 BC101 CD052 CD062 GF00  
GQ01  
4J100 AB07P AB07Q BA03P BA43H  
BA43P BA65H BA65Q BC43H  
BC43Q CA04 CA31 HA61  
JA44